



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 40 20 900 C 1

⑤1 Int. Cl. 5:  
**C 09 D 11/16**  
// C 09 B 57/00, C 09 K  
11/06, A 01 N 43/80,  
C 09 D 167/00, B 01 F  
17/00

②1 Aktenzeichen: P 40 20 900.8-43  
②2 Anmeldetag: 30. 6. 90  
④3 Offenlegungstag: —  
④5 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 29. 8. 91

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:

→ Schwan-Stabilo Schwanhäusser GmbH & Co, 8500  
Nürnberg, DE

⑦4 Vertreter:

Louis, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., 8183  
Rottach-Egern; Pöhlau, C., Dipl.-Phys., 8500  
Nürnberg; Lohrentz, F., Dipl.-Ing., 8130 Starnberg;  
Segeth, W., Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte, 8500  
Nürnberg

⑦2 Erfinder:

Horvat, Ivan, 8832 Weißenburg, DE; Kramp, P ter,  
Dr., 8500 Nürnberg, DE; Onczul, Erhard, 8550  
Forchheim, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 24 41 823

⑤4 Markierungsflüssigkeit

⑤7 Die Erfindung betrifft eine Markierungsflüssigkeit auf der  
Basis einer einen im alkalischen Bereich liegenden pH-Wert  
aufweisenden wäßrigen Lösung von Hydroxypyrentrisulfon-  
säure. Um die Eigenschaften einer solchen Flüssigkeit in  
vielfacher Hinsicht zu verbessern, wird vorgeschlagen, ihr  
Saccharose, Lactose, Maltose und/oder von diesen Saccha-  
riden abgeleitete Monosaccharide zuzusetzen.

DE 40 20 900 C 1

DE 40 20 900 C 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Markierungsflüssigkeit, die Hydroxypyrentrisulfonsäure (Pyranin; C.I. solvent green 7 No. 59040) als Fluoreszenzfarbstoff bzw. Tagesleuchtfarbe im wäßrigen alkalischen Medium enthält. Eine solche Flüssigkeit ist in der DE-PS 23 15 680 beschrieben. Mit ihr können Schreibtexte durch Überstreichen deutlich hervorgehoben bzw. optisch von anderen Texten abgesetzt (markiert) werden.

Die in dem vorerwähnten Patent beschriebene Flüssigkeit besitzt im Vergleich mit anderen Markierungsflüssigkeiten den Vorteil, daß der mit ihr auf einer Unterlage erzeugte Abstrich aufgrund des Tagesleuchtfarben-Charakters des Pyranins sehr farbtensiv ist und die Farbwirkung spontan nach dem Auftrag eintritt.

Bei manchen Verwendungen der bekannten Markierungsflüssigkeiten auf Pyraninbasis ergeben sich jedoch gewisse Nachteile. Wird die pyraninhaltige Flüssigkeit beispielsweise auf Durchschläge bestimmter "kohlepapierfreier" Durchschreibesätze aufgebracht, so ist ein Ausbleichen oder sogar ein vollständiges Löschen der zu markierenden Schrift zu beobachten; beim Auftragen auf thermosensitive Papiere, z. B. sog. "Fax"-Papier, ergibt sich ein "Verdunkeln" der Markierungsfläche. Solche unerwünschten Wirkungen, die mit einem Unleserlichwerden des mit der Markierungsflüssigkeit überstrichenen Schreibtextes verbunden sind, können auch bei Papieren mit anderen Beschichtungen auftreten.

In der DE-PS 24 41 823 wird zur Verbesserung der Lichtbeständigkeit von als Tagesleuchtfarben wirkenden Fluoreszenzfarbstoffen, auch solche die Pyranin enthalten, vorgeschlagen, den Farbstoffen bzw. den diese enthaltenden Markierungsflüssigkeiten Reduktionsmittel zuzusetzen. Dadurch wird die Lichtbeständigkeit zwar in gewissem Umfang verbessert. Jedoch werden die eingangs erwähnten Nachteile (Ausbleichen bzw. Löschen der Schrift, Schwärzen bzw. Verdunkeln der Markierungsfläche) nicht nur nicht eliminiert, sondern unter Umständen je nach Papiertyp sogar noch verstärkt.

Mit der vorliegenden Erfindung sollen die bekannten pyraninhaltigen Markierungsflüssigkeiten so weiterentwickelt werden, daß sie universell, also auch in den vorerwähnten, bisher mit Nachteilen behafteten Fällen verwendbar sind, wobei gleichzeitig auch noch die Lichtbeständigkeit der Farbabstriche verbessert werden soll.

Die erfindungsgemäße Markierungsflüssigkeit auf der Basis einer einen im alkalischen Bereich liegenden pH-Wert aufweisenden wäßrigen Lösung von Hydroxypyrentrisulfonsäure ist gekennzeichnet durch den Gehalt an Saccharose, Lactose, Maltose oder von diesen Sacchariden abgeleiteter Monosaccharide oder an Mischungen der genannten Saccharide.

Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Markierungsflüssigkeit werden die Wirkungen und Vorteile erreicht, die der vorerwähnten Zielsetzung entsprechen. Durch die universelle Verwendbarkeit der erfindungsgemäßen Markierungsflüssigkeit erübrigt sich die Bereitstellung mehrerer Markierungsflüssigkeiten unterschiedlicher Zusammensetzung, wodurch Verwechslungen beim Verbraucher ausgeschlossen werden und die Voraussetzung für eine rationelle Lagerhaltung beim Händler geschaffen wird. Es ergeben sich aber auch kostenmäßige Vorteile gegenüber der Verwendung pigmenthaltiger Markierungsflüssigkeiten auf Basis eingefärbter Kunststoff-Dispersionen. Im übrigen schon der hohe Anteil an nachwachsenden Rohstoffen bei der er-

findungsgemäßen Markierungsflüssigkeit die natürlichen Ressourcen (Erdöl).

Für die Zwecke der Erfindung werden schon aus Kostengründen vorzugsweise die natürlich vorkommenden Formen der erwähnten Saccharide eingesetzt. Ihr Gehalt in der Markierungsflüssigkeit kann zwischen 5 und 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 und 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkeit, betragen.

Zur Abstimmung der gewünschten Farbwirkung kann die Flüssigkeit noch andere Farbstoffe, vorzugsweise fluoreszierende Farbstoffe, enthalten, wobei diese wasserlöslich sein sollen.

Die Einstellung eines pH-Wertes im Bereich von 8–13 fördert den Fluoreszenzeffekt, wobei der pH-Wert vorzugsweise im engeren Bereich von 9–10 liegt. Eine Abpufferung speziell mit Trishydroxymethylaminomethan hat sich als vorteilhaft erwiesen, jedoch können durchaus auch weitere Puffersubstanzen, wie z. B. Natriumzitrat, Anwendung finden.

Damit die Haltbarkeit der Markierungsflüssigkeit nicht durch Mikrobenbefall beeinträchtigt wird, sollte ein Konservierungsmittel zugesetzt werden, z. B. ein Isothiazolinon-Derivat.

Weitere die Eigenschaften (z. B. Fließverhalten und Verlauf sowie Erhöhung der Brillanz) der Markierungsflüssigkeit verbessernde bzw. modifizierende Zusätze sind oberflächenaktive Substanzen (Netzmittel) und/oder wasserlösliche Bindemittel, z. B. ölfreie Alkydharze.

Nachfolgend wird die Zusammensetzung einiger Beispiele für die erfindungsgemäße Markierungsflüssigkeit angegeben.

## Beispiel 1/(GELB/Effekt)

Pyranin (Solvent green 7)	1,6%
Trishydroxymethylaminomethan	1,0%
NaOH	0,7%
Isothiazolinon-Derivat	0,2%
D-Glucose	20,0%
Wasser	76,5%

## Beispiel 2/(GRÜN-Effekt)

Pyranin	1,6%
Reactive Green 21	0,35%
Trishydroxymethylaminomethan	1,0%
NaOH	0,7%
Isothiazolinon-Derivat	0,25%
Saccharose	20,00%
Wasser	76,1%

## DE 40 20 900 C1

3

4

## Beispiel 3/(ORANGE-Effekt)

Pyranin	0,8%	
Basic red 1 (10%ige Lösung)	0,5%	
Basic violet 10 (10%ige Lösung)	0,25%	5
Trishydroxymethylaminomethan	0,5%	
Natriumzitat	4,5%	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3,5%	
ölfreies Alkydharz	13,0%	10
Fructose	10,0%	
	Isothiazolinon-Derivat	
0,1%		15
Wasser	66,85%	

## Beispiel 4/(ORANGE-Effekt)

Pyranin	0,8%	
Basic red 1 (10%ige Lösung)	0,5%	
Basic violet 10 (10%ige Lösung)	0,25%	20
Trishydroxymethylaminomethan	0,5%	
Natriumzitat	4,55%	25
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3,5%	
ölfreies Alkydharz	13,0%	
Galactose	10,0%	
Isotiazolinon-Derivat	0,1%	30
Wasser	66,8%	

## Beispiel 5/(GELB-Effekt)

Pyranin	1,7%	35
Trishydroxymethylaminomethan	1,0%	
Na OH	0,8%	
Isotiazolinon-Derivat	0,2%	40
Lactose	20,0%	
Wasser	76,5%	

## Beispiel 6/(GELB-Effekt)

Pyranin	1,8%	
Trishydroxymethylaminomethan	1,0%	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,0%	
Isotiazolinon-Derivat	0,2%	50
Maltose	20,0%	
Wasser	74,0%	
Sek. Na-Alkansulfonat	1,0%	

## Patentansprüche

1. Markierungsflüssigkeit auf der Basis einer einen im alkalischen Bereich liegenden pH-Wert aufweisenden wäßrigen Lösung von Hydroxypyrentrisulfonsäure (C.I. solvent green 7 No. 59040) **dadurch gekennzeichnet**, daß sie 5—50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkeit, an Saccharose, Lactose, Maltose, von diesen Sacchariden abgeleiteter Monosaccharide oder an Mischungen dieser Saccharide enthält.
2. Markierungsflüssigkeit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Saccharide den na-

türlich vorkommenden Formen entsprechen.

3. Markierungsflüssigkeit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Gehalt der Markierungsflüssigkeit an den Sacchariden 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkeit, beträgt.

4. Markierungsflüssigkeit nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet** durch den Gehalt an mindestens einem weiteren wasserlöslichen Farbstoff.

5. Markierungsflüssigkeit nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Farbstoff fluoreszierend ist.

6. Markierungsflüssigkeit nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Farbstoff Tagesleuchtfarben-Charakter hat.

7. Markierungsflüssigkeit nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Flüssigkeit auf einen pH-Wert im Bereich von 8—13 abgepuffert ist.

8. Markierungsflüssigkeit nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abpufferung auf einen pH-Wert von 9—10 erfolgt.

9. Markierungsflüssigkeit nach Anspruch 7, **gekennzeichnet** durch einen Gehalt an Trishydroxymethylaminomethan.

10. Markierungsflüssigkeit nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Flüssigkeit ein Konservierungsmittel gegen schädlichen Mikrobenbefall enthält.

11. Markierungsflüssigkeit nach Anspruch 10, **gekennzeichnet** durch einen Gehalt an einem Isothiazolinon-Derivat.

12. Markierungsflüssigkeit nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet** durch den Gehalt an einem wasserlöslichen Bindemittel.

13. Markierungsflüssigkeit nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet** durch den Gehalt an Netzmitteln.

